

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Int. Cl.:

C 07 c, 119/00  
C 07 d, 29/10  
C 07 d, 27/04  
C 07 d, 87/38  
A 01 n, 9/20

Deutsche Kl.:

12 o, 22  
12 p, 1/01  
12 p, 2  
12 p, 3  
45 I, 9/20

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2113 978

Aktenzeichen: P 21 13 978.6

Anmeldetag: 23. März 1971

Offenlegungstag: 12. Oktober 1972

Ausstellungspriorität: --

30

Unionspriorität

32

Datum: --

33

Land: --

31

Aktenzeichen: --

54

Bezeichnung: Herbizide Mittel

61

Zusatz zu: --

62

Ausscheidung aus: --

71

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,  
6230 Frankfurt-Höchst

Vertreter gem. § 16 PatG: --

72

Als Erfinder benannt: Hörlein, Gerhard, Dr., 6000 Frankfurt;  
Schönowsky, Hubert, Dr., 6078 Neu-Isenburg;  
Gassner, Gustav, Dr., 6233 Kelkheim;  
Langelüddeke, Peter, Dipl.-Landw., 6239 Diedenbergen;  
Studeneer, Adolf, Dr., 6233 Kelkheim

BEST AVAILABLE COPY

DT 2113978

2113978

FARBWERKE HOECHST AG vormals Meister Lucius &amp; Brüning

Aktenzeichen:

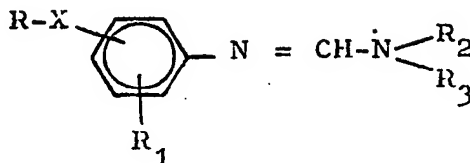
Dr. BE/le

Datum:

HOE 71/F 082

Herbizide Mittel

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Arylformamidine der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

- R einen durch Fluor und/oder Chlor substituierten Alkylrest mit 1, 2 oder 3 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 C-Atomen, der mindestens noch ein Wasserstoffatom besitzt;
- R<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl-, Methoxy- oder Trifluormethyl;
- R<sub>2</sub> Alkyl mit 1, 2 oder 3 C-Atomen;
- R<sub>3</sub> Alkyl mit 1, 2 oder 3 C-Atomen oder
- R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> Alkylen- oder Oxaalkylenrest mit 4, 5 oder 6 C-Atomen

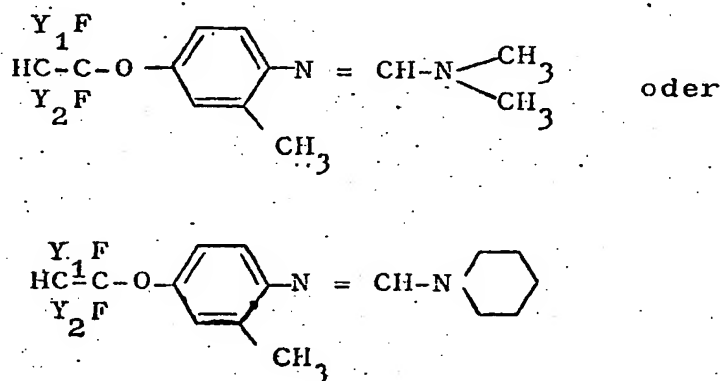
209842/1230

DAN ORIGINAL

X Sauerstoff oder Schwefel

und ihre anorganischen Salze.

Bevorzugt unter den erfindungsgemäßen Verbindungen sind die, die in R an jedem C-Atom mindestens ein Fluor- oder Chloratom gebunden enthalten, insbesondere die, in denen in R alle Wasserstoffatome bis auf eines durch Fluor und/oder Chlor und ggfs. durch  $\text{CF}_3$  ersetzt sind. Ferner sind bevorzugt die Verbindungen, in denen  $\text{R}_2 = \text{R}_3$  ist. Solche Verbindungen haben z.B. die Formel



worin  $\text{Y}_1$  für F oder Cl steht und  $\text{Y}_2$  für F oder Cl oder  $\text{CF}_3$  steht.

Für die Verbindungen, in denen  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  einen Ring zusammen mit dem N-Atom bilden, ist unter den Oxaalkylen-Resten der Rest  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  bevorzugt.

Als anorganische Salze sind bevorzugt die Hydrochloride. Es sind aber andere Salze verwendbar, wie die Sulfate, Nitrate, Chlorate, Perchlorate oder Phosphate.

Als Alkylierungsmittel (s. Verfahren II und Beispiel 2) ist Dimethylsulfat bevorzugt.

Unter den als Ausgangsstoffe eingesetzten Formiminoestern sind die Alkylester mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere der Methyl-ester, bevorzugt.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß man

1. Halogenalkoxy(thio)aniline bzw. Halogenvinyloxy(thio)aniline

- a) mit N-Formyldialkylaminen und anorganischen Säurechloriden umgesetzt, oder
- b) mit entsprechenden N-Formyldialkylaminen und Alkylierungsmitteln umgesetzt, oder

2. N-Halogenalkoxy(thio)phenyl- bzw. N-Halogenvinyloxy(thio)phenyl-O-alkylformiminoester mit Di-alkylaminen oder sekundären cyclischen Aminen,

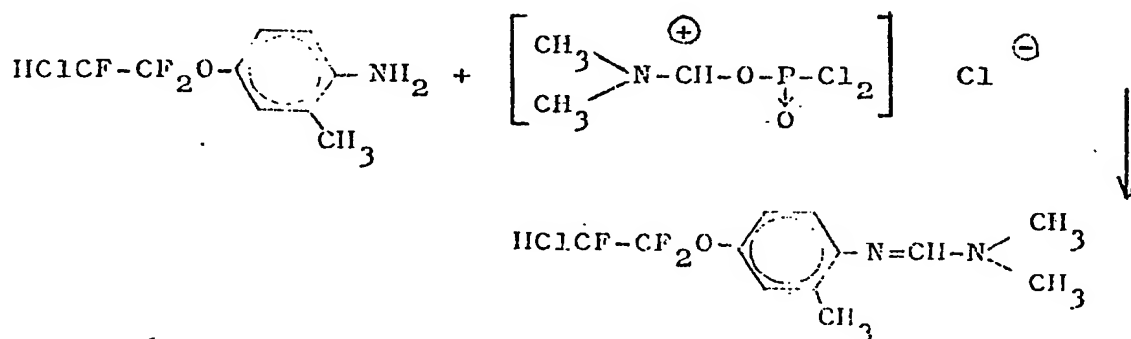
3. Halogenalkoxy(thio)phenyl- oder Halogenvinyloxy(thio)-phenylisocyanate mit N-Formyldialkylaminen umgesetzt und

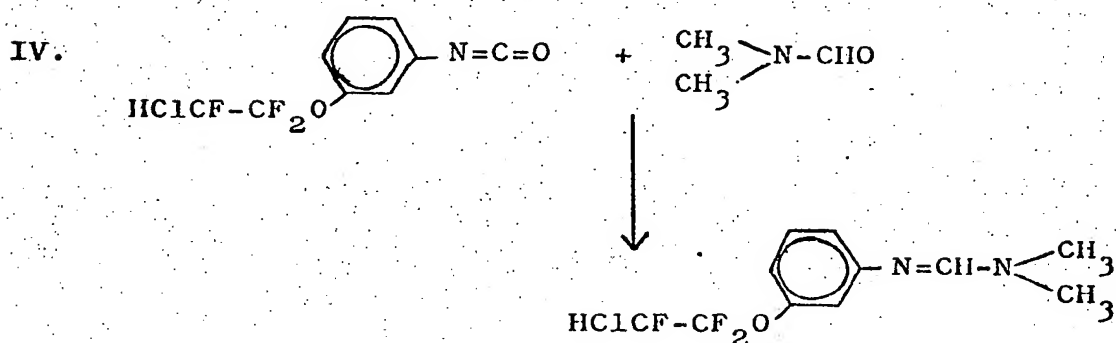
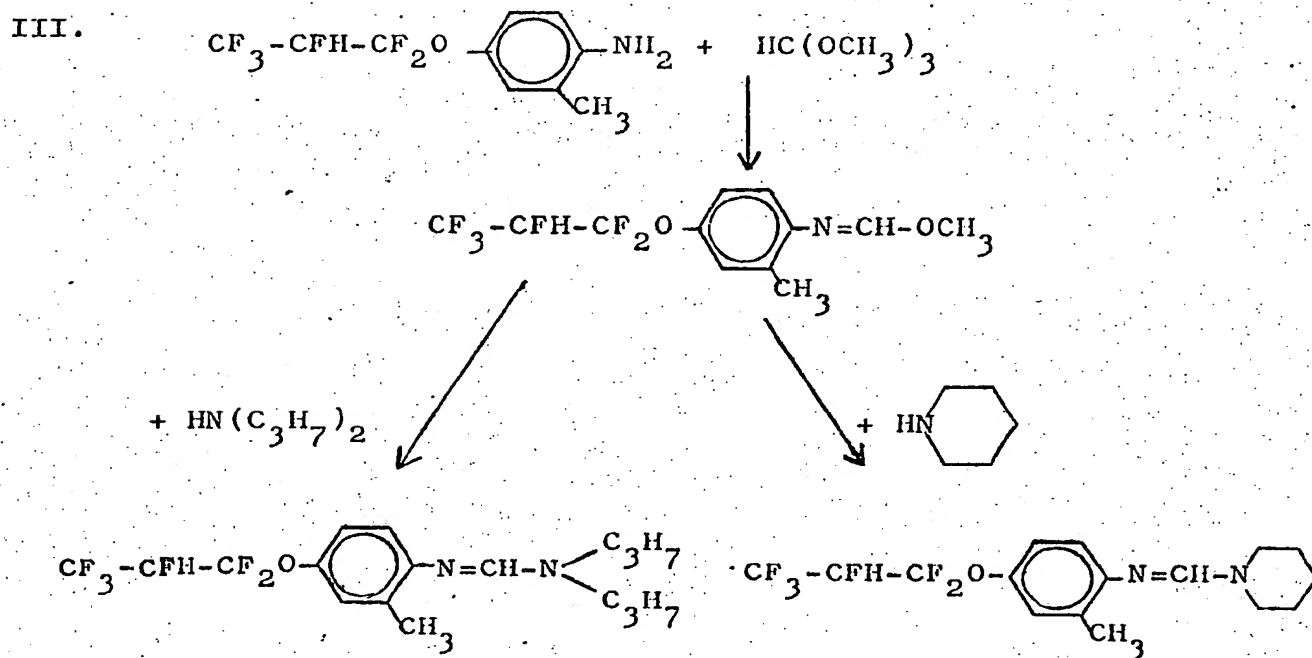
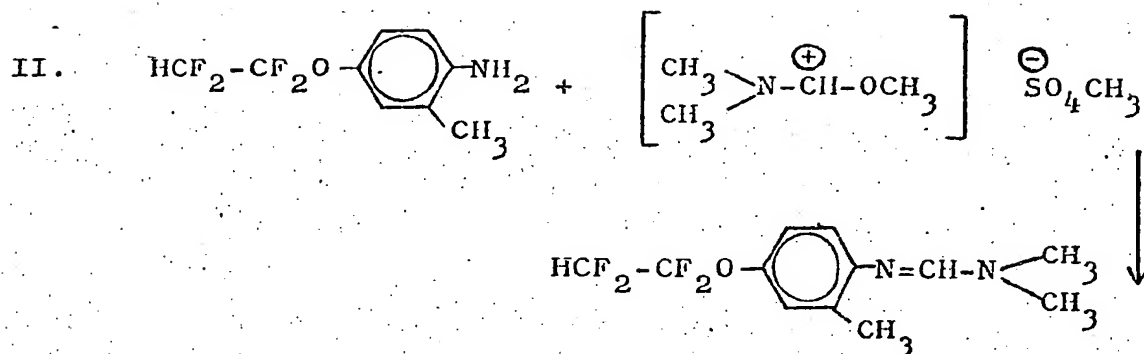
jeweils das gebildete Amidin isoliert.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung dieser Verbindungen als Wirkstoffe zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

Das Verfahren der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird im folgenden anhand der Synthesewege spezieller Verbindungen durch Formelschemata erläutert:

I.





Die Umsetzung der Halogenalkoxy(thio)aniline mit N-Formyldialkylaminen und Phosphoroxychlorid wird bei Temperaturen zwischen 20 und 150° durchgeführt, wobei ein Überschuß am betreffenden Dialkylformamid als Lösungsmittel dient, oder gegebenenfalls in Gegenwart eines aprotischpolaren Lösungsmittels, wie z.B. Acetonitril. Dabei ist es belanglos, ob zuerst der Dialkylformamid-Phosphoroxychlorid-Komplex hergestellt und mit den verschiedenen Halogenalkoxy(thio)anilinen zur Reaktion gebracht wird, oder ob die drei Komponenten in beliebiger Reihenfolge zusammengegeben werden,

Statt des Phosphoroxychlorids können auch andere anorganische Säurehalogenide, z.B. Thionylchlorid<sup>oder</sup>/Phosgen, und Oxalylchlorid verwendet werden. Nach beendeter Reaktion kann die freie Amidinbase durch Zusatz einer ausreichenden Menge einer starken Base, z.B. Triäthylamin oder Natronlauge, freigesetzt und in üblicher Weise, vorzugsweise durch Destillation, isoliert werden.

In Gegenwart von Alkylierungsmitteln, z.B. Dimethylsulfat anstelle von Säurechloriden, wie oben beschrieben, werden ebenfalls die substituierten Phenylformamidine gebildet.

Die durch Umsetzung der Halogenalkoxy(thio)aniline mit Ortho-ameisensäuretrialkylestern erhaltenen N-Halogenalkoxy(thio)-phenyl-O-alkylformiminoester reagieren mit primären und sekundären aliphatischen Aminen oder sekundären cycloaliphatischen Aminen bei Temperaturen zwischen 60 und 200° C, vorzugsweise ohne zusätzliches Lösungsmittel, wobei das Amin durchaus im Überschuß zum Formimidat eingesetzt werden kann. Die Halogenalkoxy(thio)-phenylisocyanate werden in einem Überschuß an Dialkylformamid bei Temperaturen zwischen 60 - 200° C in die entsprechenden Amidine übergeführt.

Die neuen Halogenalkoxy(thio)phenylformamidine sind stabile Öle, die sich durch eine Vakuumdestillation weiter reinigen lassen.

Die Amidiniumsalze können in herkömmlicher Weise durch Neutralisation der Base mit einer Säure erhalten werden.

Die als Ausgangsmaterial benötigten Halogenalkoxy(thio)aniline werden nach bekannten Methoden durch Umsetzung der Halogenmethane, -äthane, -äthylene mit Nitrophenolen und anschließender Reduktion der Nitrogruppe hergestellt (J. org. Chem. 25 (1960) 2009, Ber. 96 (1963) 52; Bull. Soc. chim. France (5) 1957, 581; J. org. Chem. 29 (1964), 5).

Die neuen Verbindungen haben eine gute Wirkung gegen Unkräuter und sind in ihren schonenden Eigenschaften gegenüber einer Reihe von wichtigen Kulturpflanzen wie Getreide, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Leguminosen bekannten und erprobten Herbiziden, z.B. Molinate, Nitrofen und Trifluralin, überlegen.

Sehr gut wird die Hühnerhirse (*Echinochloa crus galli*), ein besonders schwer zu bekämpfendes Unkraut in Reiskulturen, vernichtet. Außerdem wirken die erfindungsgemäßen Verbindungen gut gegen grasartige Unkräuter. Vor allem in Zuckerrübenkulturen werden die Unkräuter bei einer ausgezeichneten Schonung der Rübenpflanze nachhaltig bekämpft.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel oder Granulate angewendet werden. Benetzbare Pulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxäthylierte Alkylphenole, polyoxäthylierte Oleyl- oder Stearylamine, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium oder Kalium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-di-sulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten erhalten. Um in Wasser gute Suspensionen oder Emulsionen zu erreichen, werden weiterhin Netzmittel aus der obengenannten Reihe zugesetzt.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen der Wirkstoffe mit fein verteilten, festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde. Versprühbare Lösungen, wie sie vielfach in Sprühdosen gehandelt werden, enthalten den Wirkstoff in einem organischen Lösungsmittel gelöst, daneben befindet sich z.B. als Treibstoff ein Gemisch von Fluorchlorkohlenwasserstoffen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebmitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf der Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranalien üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - hergestellt werden.

Bei herbiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein.

In benetzbaren Pulvern variiert die Wirkstoffkonzentration z.B. zwischen etwa 10 % und 95 %, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 10 % bis 80 %. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 5 - 20 % an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 - 20 %. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt z.T. davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig



oder fest vorliegt und welche Granulierungsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei benetzbaren Pulvern und emulgierbaren Konzentraten mittels Wasser. Staubbörmige und granuliertc Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie beträgt im allgemeinen etwa 0,015 - 0,25 g/qm, vorzugsweise etwa 0,03 - 0,12 g Wirkstoff pro qm.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit anderen Herbiziden und Bodeninsektiziden kombiniert werden.

Als bekannte Herbizide, die sich für eine Kombination mit den beanspruchten neuen Produkten eignen, kommen z.B. in Frage:

Harnstoffderivate:

Norea (N-(Hexahydro-4,7-methanindan-5-yl)-N',N'-dimethylharnstoff)  
Cycluron (N-Cyclooctyl-N',N'-dimethylharnstoff)  
Methabenzthiazuron (N-(2-Benzthiazolyl)-N',N'-dimethylharnstoff)

Linuron, Chloroxuron, Monolinuron, Fluometuron, Diuron;

Triazin-Derivate:

Simazin, Atrazin, Ametryn, Prometryn, Desmetryn, Methoprotryn;

Urazil-Derivate:

Lenacil, Bromacil;

Pyrazon-Derivate:

1-Phenyl-4-amino-5-chlorpyrazidon(6);

Wuchsstoff-Präparate:

2,4-Dichlor-phenoxy-essigsäure,  
4-Chlor-2-methylphenoxy-essigsäure,  
2,4,5-Trichlorphenoxy-essigsäure,  
4-Chlor-2-methyl-phenoxy-buttersäure,  
2,3,6-Trichlorbenzoesäure,  
2-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-propionsäure

209842/1230.

Carbaminsäurederivate:	Barban, Phenmedipham, Triallat, Diallat, Vernolate. Cycloate (N-Äthyl-N-cyclohexylthiol-äthylcarbamat) Molinate (Hexahydro-1-H-azepin-1-carbaminsäurethioläthylester) EPTC (N,N-Dipropylthioläthylcarbamat) Chlorpropham und Swep;
Dinitrophenol-Derivate:	Dinitro-o-kresol, Dinitro-sec.butylphenol oder Dinoseb, Dinoseb-Acetat;
Chlorierte aliphatische Säuren:	Natrium-trichloracetat u. Dalapon (2,2-dichlorpropionsaures Natrium) Amiben (3-Amino-2,5-dichlorbenzoesäure) Picloram (4-Amino-3,5,6-trichlorpyridincarbonsäure)
Amide:	Diphenamid, N,N-Diallylchloracetamid Carbetamide (2-(Phenylcarbamoyloxy)-N-äthylpropionamid) N-(1,1-Dimethylpropinyl)-3,5-dichlorbenzamid
Dipyridilium-Verb.	Paraquat, Diquat, Morfamquat;
Anilide:	N-(3,4-Dichlorphenyl)-methacryl-amid, Propanil, Solan, Monalide, 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxy-methyl)acetanilid, Propachlor, Methacryl-3,4-dichloranilid
Nitrile:	Dichlobenil, Ioxynil;
Andere Präparate:	Flurenol, Mononatriummethylarsonat, Tri-fluralin, Endothal (3,6-Endo-oxo-hexahydrophthalsäure), Nitrofen (2,4-Dichlorphenyl-4'-nitro-phenyläther), Pyriclor (2,3-4-Trichlor-4-pyridinol), - (2,2,2-Trichloräthyl)-styrol, Bensulide und Aminotriazol.

Eine andere Anwendungsform der vorliegenden Wirkstoffe besteht in ihrer Mischung mit Düngemitteln, wodurch düngende und zugleich herbizide Mittel erhalten werden.

HERSTELLUNGSBEISPIELEBeispiel 1

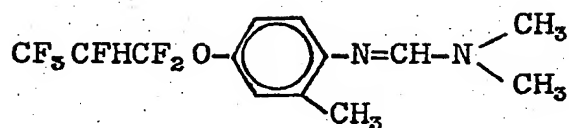
Zu einer Lösung von 41 g (0,15 Mol) 2-Methyl-4-(1',1',2',3',3',3'-hexafluor)-propoxy-anilin in 75 ml Dimethylformamid wurden unter Rühren 23 g (0,15 Mol) Phosphoroxchlorid so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur 60° bis 70°C nicht überstieg. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch nach Zugabe des Phosphoroxchlorids noch etwa 2 Stunden gehalten.

Unter Eiskühlung wurde dann das Gemisch in etwa 100 ml 33 %ige Natronlauge eingerührt, etwa ausgeschiedene anorganische Salze durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht und das entstandene ölige freie Formamidin mittels Toluol von der wäßrigen Phase getrennt. Die Toluollösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand (44 g) destillierte nach einem kleinen Vorlauf bei konstanter Temperatur über.

Ausbeute: 39 g

Kp: 135-136°C (2,6 mm Hg)

Analyse:



C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O

MG: 328

ber.: 47,5 % C; 4,3 % H; 8,5 % N

gef.: 47,6 % C; 4,4 % H; 8,8 % N

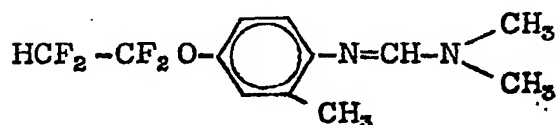
Beispiel 2

Zu 11 g (0,15 Mol) Dimethylformamid wurden 19 g (0,15 Mol) Dimethylsulfat getropft und 1 Stunde bei 60°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 33,5 g (0,15 Mol) 2-Methyl-4-(1',1',2',2'-tetrafluoräthoxy)-anilin in 25 ml Methylenchlorid gelöst eingetropft und unter Rühren 1 Stunde bei 40°C gehalten. Danach wurden 15 g Triäthylamin in 25 ml Methylenchlorid zugegeben, das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Abdestillieren des Methylenchlorids das Reaktionsprodukt im Oelpumpenvakuum fraktioniert abdestilliert.

Ausbeute: 31 g

Kp: 106-108°C (0,3 mm)

Analyse:



C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O

MG: 278

ber.: 10,0 % N; 27,3 % F

gef.: 9,8 % N; 27,0 % F.

Beispiel 3

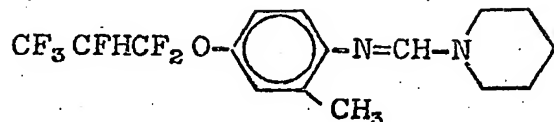
Eine Mischung aus 31,5 g (0,1 Mol) N-2-Methyl-4-(1',1',2',3',3',3'-hexafluorpropoxy)-phenyl-O-methyl-formiminoester und 42,5 g (0,5 Mol) Piperidin wurde in einem Kolben mit aufgesetzter Kolonne zum Rückfluß erhitzt, bis Methanolabspaltung einsetzte. Das entstehende Methanol wurde über die Kolonne in dem Maße, wie es gebildet wurde, abdestilliert. Nach etwa 3 Stunden wurde nicht verbrauchtes Piperidin im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand (36,5 g) wurde über eine Kolonne im Oelpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von 2 g (Kp. 128-129°C

0,01 mm) destillierte das Produkt einheitlich über.

Ausbeute: 32 g

Kp: 130°C (0,01 mm)

Analyse:



$C_{16}H_{18}F_6N_2O$

MG: 368

ber.: 52,2 % C; 4,9 % H; 7,6 % N

gef.: 52,2 % C; 5,0 % H; 7,7 % N

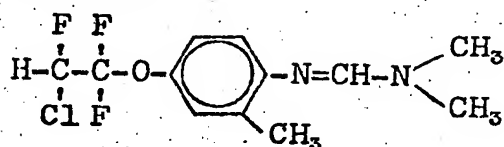
#### Beispiel 4

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 100 ml trockenes, aminfreies Dimethylformamid und 39,8 g (0,15 Mol) 2-Methyl-4-(1',1',2'-trifluor-2'-chloräthoxy)-phenylisocyanat so lange am Rückfluß erhitzt, bis die Kohlendioxidentwicklung beendet war. Danach wurde nicht umgesetztes Dimethylformamid im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand über eine Kolonne im Öelpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging das Produkt einheitlich über.

Ausbeute: 40,5 g

Kp: 146-147°C (1,0 mm)

Analyse:



$C_{12}H_{14}ClF_3N_2O$

MG: 294,5

ber.: 48,8 % C; 4,7 % H; 9,5 % N

gef.: 48,7 % C; 4,7 % H; 9,6 % N

209842/1230

In der folgenden Tabelle werden weitere erfindungsgemäße Verbindungen aufgeführt, die nach einem der Beispiele 1 - 4 hergestellt wurden (Spalte 3).






Spalte 1 enthält die laufende Nummer, Spalte 2 die Verbindung selbst, Spalte 4 die Ausgangsprodukte, wobei R die substituierte Phenylgruppe des Endproduktes bedeutet.

In Spalte 5 sind Kp und der zugehörige Druck aufgeführt, die Spalten 6 - 8 enthalten die analytischen Daten.

Nr.	Endprodukt	Herst. nach	Reaktionspartner	Kp. °C (mm Hg)	Analyse ber.	Analyse gef.
5	(MG 356) 	1	$R-NH_2 + OHC-N(C_2H_5)_2 + POCl_3$	151-152 (3,0)	50,6 5,1 7,9	C 50,7 H 5,2 N 8,6
6	(MG 384) 	3	$R-N=CH-OCH_3 + HN(C_3H_7)_2$	71-73 (0,01)	53,1 5,7 7,3	C 48,7 H 4,4 N 5,6
7	(MG 354) 	3	$R-N=CH-OCH_3 + HN$ 	135 (0,05)	50,8 4,5 7,9	C 50,8 H 4,6 N 7,9
8	(MG 382) 	3	$R-N=CH-OCH_3 + HN$ 	135-136 (0,01)	53,4 5,2 7,3	C 53,8 H 5,4 N 7,8
9	(MG 370) 	3	$R-N=CH-OCH_3 + HN$ 	137 (0,01)	48,7 4,3 7,6	C 48,9 H 4,5 N 7,7


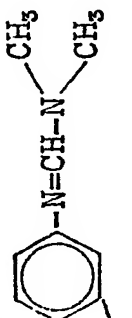
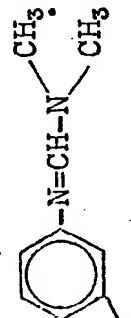


209842/1230

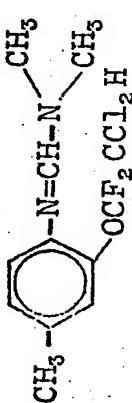
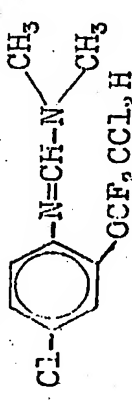
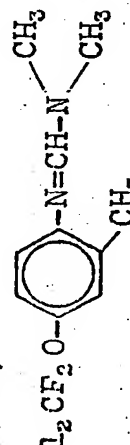
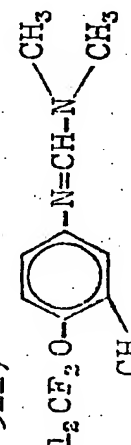
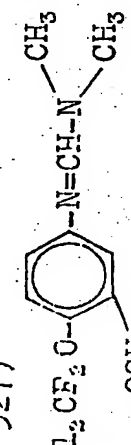
15

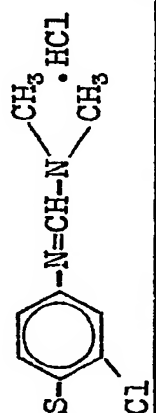
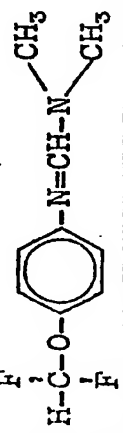
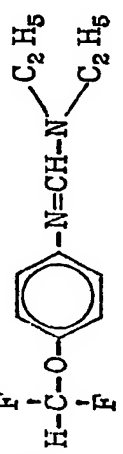
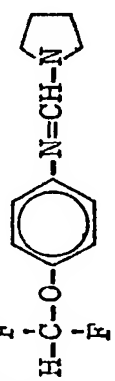
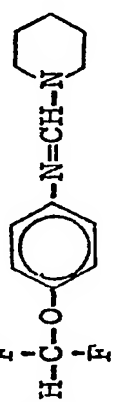
Nr.	Endprodukt	Herst. nach	Reaktionspartner	Kp. °C (mm Hg)	Analyse ber.   gef.
10	(MG 264)  H-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	131 (0,2)	49,9 C 4,5 H 10,6 N
11	(MG 292)  H-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	120 (0,005)	53,4 C 5,5 H 9,6 N
12	(MG 280,5)  HCFC1CF <sub>2</sub> O	4	R-N=C=O + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	147 (1,7)	47,1 C 4,3 H 10,0 N
13	(MG 322,5)  HCFC1CF <sub>2</sub> O	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	165 (2,8)	52,1 C 5,6 H 8,7 N
14	(MG 350,5)  HCFC1CF <sub>2</sub> O	3	R-N=CH-OCH <sub>3</sub> + HN(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	130-136 (0,1)	54,7 C 6,3 H 8,0 N



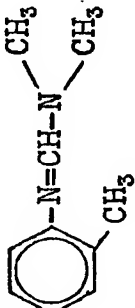
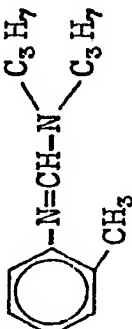
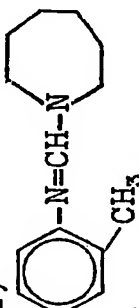

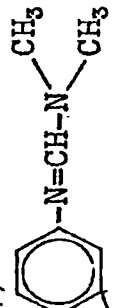
Nr.	Endprodukt	Herst. nach	Reaktionspartner	Kp. °C (mm Hg)	Analyse	
					ber.	gef.
15	(MG 320,5) 	3	R-N=CH-OCH <sub>3</sub> +	157 (0,5)	52,4 5,0 8,7	C H N 52,4 5,1 9,1
16	(MG 334,5) 	3	R-N=CH-OCH <sub>3</sub> +	175 (0,15)	53,8 5,4 8,4	C H N 53,8 5,7 8,3
17	(MG 348,5) 	3	R-N=CH-OCH <sub>3</sub> +	162 (0,01)	55,1 5,7 8,0	C H N 55,2 5,9 8,1
18	(MG 336,5) 	3	R-N=CH-OCH <sub>3</sub> +	153 (0,01)	49,9 4,8 8,3	C H N 49,9 5,0 8,3
19	(MG 294,5) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - POCl <sub>3</sub>	144 (1,6)	48,8 4,8 9,5	C H N 48,9 4,8 9,6

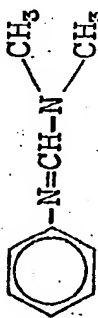


Nr.	Endprodukt	Herst. nach	Reaktionspartner	Kp. °C (mm Hg)	Analyse	
					ber.	gef.
20	(MG) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	165 (1,0)	44,6 4,1 9,5	C H N 44,6 4,1 9,8
21	(MG 364,5) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	170-180 (0,8)	37,9 2,9 7,4	C H N 40,7 3,2 8,1
22	(MG 367,5) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	Fp: 200-201	35,9 3,3	C H 36,0 3,4
23	(MG 297) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	136-138 (0,01)	44,4 4,0 9,4	C H N 45,3 4,3 9,3
24	(MG 325) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	132	48 4,9 8,6	C H N 48,4 4,7 8,2

Nr.	Endprodukt	Herst. nach	Reaktionspartner	Kp. °C (mm Hg)	Analyse ber. gef.
25	(MG 311) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	159 (1,2)	C 46,2 H 4,5 45,5 4,5
26	(MG 330, 4) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	164-165 (1,5)	C 40 H 3,3 N 8,5 40,3 3,6 8,5
27	(MG 311) 	2	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	154-156 (0,1)	N 9,0 Cl 22,8 9,0 22,7
28	(MG 311) 	2	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	148 (0,2)	N 9,0 Cl 22,8 8,9 22,6
29	(MG 327) 	2	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	184	N 8,6 Cl 21,7 8,7 21,5

Nr.	Endprodukt	Herst. nach	Reaktionspartner	Kp. °C (mm Hg)	ber.	Analyse gef.
30	(MG 384) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	Ep: 240-242	34,3 3,1	C 34,6 H 3,2
31	(MG 214) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	107-108 (0,01)	56 5,6 13,1	C 55,8 H 5,5 N 13,3
32	(MG 242) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	115 (0,01)	59,4 6,6 11,6	C 59,3 H 6,8 N 11,8
33	(MG 240) 	3	R-N=CH-OCH <sub>3</sub> + HN-pyrrolidine	162 (1,8)	60 5,8 11,7	C 60,6 H 5,7 N 12,0
34	(MG 254) 	3	R-N=CH-OCH <sub>3</sub> + HN-piperidine	165 (1,5)	61,4 6,3 11	C 61,2 H 6,2 N 11,1

Nr.	Endprodukt	Herst. nach	Reaktionspartner	K. °C (mm Hg)	Analyse ber.	Analyse gef.
35	(MG 268) 	3	$R-N=CH-OCH_3 + HN$	175 (1,5)	62,6 6,7 10,7	C 62,6 H 7,0 N 10,4
36	(MG 214) 	1	$R-NH_2 + OHC-N(CH_3)_2 + POCl_3$	100-103 (0,07)	56 5,6 13,1	C 56,3 H 5,5 N 13,0
37	(MG 248,5) 	1	$R-NH_2 + OHC-N(CH_3)_2 + POCl_3$	112-114 (0,01)	48,3 4,4 11,2	C 48,2 H 4,3 N 11,3
38	(MG 248,5) 	1	$R-NH_2 + OHC-N(CH_3)_2 + POCl_3$	117 (0,01)	48,2 4,4 11,3	C 49,2 H 4,6 N 11,7
39	(MG 228) 	1	$R-NH_2 + OHC-N(CH_3)_2 + POCl_3$	135 (2,5)	57,8 6,1 12,3	C 57,8 H 6,2 N 12,2

Nr.	Endprodukt	Herst. nach	Reaktionspartner	Kp. °C (mm Hg)	Analyse ber.	Analyse gef.
40	(MG 228) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	101 (0,01)	57,9 6,1 12,3	C 57,9 H 6,2 N 12,4
41	(MG 284) 	3	R-N=CH-OCH <sub>3</sub> + HN(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	120 (0,01)	63,3 7,8 9,9	C 63,5 H 7,9 N 9,8
42	(MG 282) 	3	R-N=CH-OCH <sub>3</sub> + HN(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	148 (0,01)	63,8 7,1 9,9	C 63,5 H 6,7 N 9,9
43	(MG 230) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	128 (0,01)	52,2 5,2 12,2	C 52,1 H 5,3 N 12,4
44	(MG 244) 	1	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + POCl <sub>3</sub>	165 (2,8)	54,1 5,7 11,5	C 54,4 H 5,9 N 11,8

Nr.	Endprodukt	Herst. nach	Reaktionspartner	Kp. °C (mm Hg)	Analyse ber. gef.
45	(MG 259) 	2	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	163 (0,5)	10,8 N 27,4 Cl 10,8 26,8
46	(MG 259) 	2	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	137 (0,1)	10,8 N 27,4 Cl 10,8 27,0
47	(MG 273) 	2	R-NH <sub>2</sub> + OHC-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	166 (0,4)	10,2 N 26,0 Cl 9,8 25,7

ANWENDUNGSBEISPIELE

Beispiel 48

Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver wird erhalten, indem man

- 25    Gewichtsteile N-2-Methyl-4-(1',1',2',3',3',3'-hexafluorpropoxy)-phenyl-N',N'-dimethyl-form-amidin als Wirkstoff
- 64    Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff
- 10    Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium    und
- 1    Gewichtsteil oleylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel

mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Beispiel 49

Ein Stäubmittel, das sich zur Anwendung als Unkrautvertilgungsmittel gut eignet, wird erhalten, indem man

- 10    Gewichtsteile N-2-Methyl-4-(1',1',2',2'-tetrafluoräthoxy)-phenyl-N',N'-dimethyl-form-amidin als Wirkstoff und
- 90    Gewichtsteile Talkum als Inertstoff

mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.



Beispiel 50

Ein emulgierbares Konzentrat besteht aus

- 15 Gewichtsteilen N-2-Methyl-4-(1',1',2'-trifluor-2'-chlor-äthoxy)-phenyl-N',N'-dimethyl-form-amidin
- 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und
- 10 Gewichtsteilen Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.

Beispiel 51

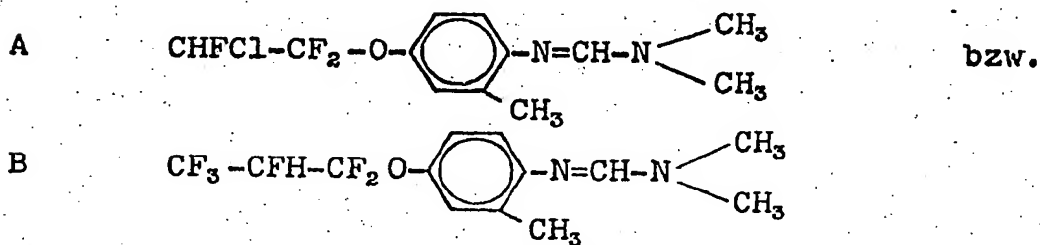
Ein Granulat besteht aus

- 2,5 Gewichtsteilen N-2-Methyl-4-(1',1',2'-trifluor-2'-chlor-äthoxy)-phenyl-N',N'-dimethyl-form-amidin
- 0,5 Gewichtsteilen SiO<sub>2</sub>
- 1,8 Gewichtsteilen Nonylphenyl (10 AeO) als Emulgator
- 95,2 Gewichtsteilen Sand als Inertstoff.

Beispiel 52

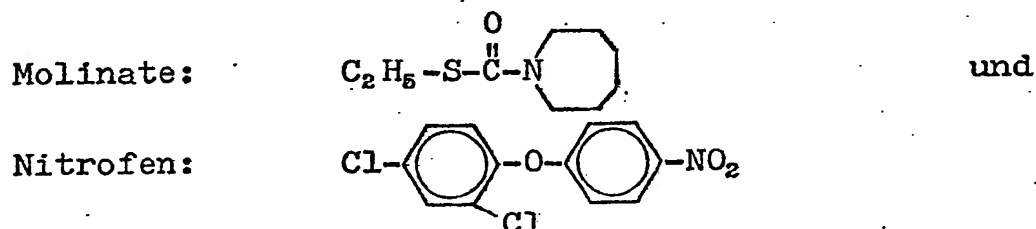
Gefäße mit etwa 20 cm Durchmesser und 25 cm Höhe wurden mit Erde gefüllt und in diese Erde Echinochloa crus-galli eingesät.

3 Tage später wurden 3 Wochen alte Reispflanzen eingesetzt, eine Woche danach, nachdem das Unkraut aufgelaufen war, wurden die Gefäße so weit mit Wasser gefüllt, daß der Wasserspiegel 1 bis 2 cm über der Erdoberfläche stand. In das stehende Wasser wurde das Präparat



209842/1230

in Form eines Granulates appliziert. Als Vergleichsmittel wurden zwei in der Praxis des Reisbaues weit verbreitete Produkte in derselben Weise angewandt, nämlich



Die Gefäße wurden im Gewächshaus aufgestellt. 4 Wochen nach der Behandlung ergab sich folgendes Resultat, ausgedrückt als Schädigungsgrad in Prozent (100 = völlige Abtötung, 0 = kein Schaden):

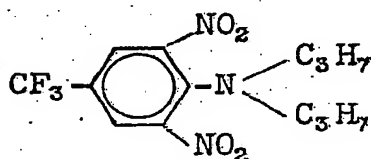
		Reis	Echinochloa
Präparat A	0,3 kg/ha	0	90
	0,6 kg/ha	0	100
	1,2 kg/ha	0	100
Präparat B	0,3 kg/ha	0	90
	0,6 kg/ha	0	95
	1,2 kg/ha	0	100
Molinate	0,3 kg/ha	0	70
	0,6 kg/ha	0	80
	1,2 kg/ha	10	95
Nitrofen	0,3 kg/ha	0	70
	0,6 kg/ha	0	85
	1,2 kg/ha	0	100

Daraus ergibt sich die eindeutig bessere Wirkung des erfindungsgemäßen Präparates gegenüber Echinochloa crus-galli, das eines der wichtigsten und am weitesten verbreiteten Unkräuter in bewässertem Reis ist.

### Beispiel 53

In 29 x 22 x 6 cm großen mit Erde gefüllten Schalen wurde ein Unkrautgemisch und einige Kulturpflanzen eingesät und mit Erde abgedeckt. Am gleichen Tag wurde in Wasser emulgierter Wirkstoff des in Beispiel 52 genannten Präparates A auf die Bodenoberfläche versprüht. Als Vergleichsmittel wurde

Trifluralin



in gleicher Weise appliziert. Die Kästen wurden im Gewächshaus aufgestellt.

Vier Wochen nach der Behandlung ergab sich folgendes Resultat, ausgedrückt als Schädigungsgrad in Prozent:

	Präparat A			Trifluralin		
	kg/ha: 0,3	1,2	5,0	0,3	1,2	5,0
<u>Ungräser</u>						
<i>Digitaria sanguinalis</i>	100	100	100	80	100	100
<i>Echinochloa crus-galli</i>	100	100	100	40	100	100
<i>Eleusine indica</i>	100	100	100	95	100	100
<i>Leptochloa dubia</i>	100	100	100	100	100	100
<i>Panicum dichotomiflorum</i>	100	100	100	90	100	100
<i>Setaria faberii</i>	100	100	100	100	100	100
<u>Breitblättrige Unkräuter</u>						
<i>Amaranthus retroflexus</i>	100	100	100	20	80	100
<i>Chenopodium album</i>	100	100	100	50	80	100
<i>Lespedeza stipulacea</i>	90	100	100	60	100	100
<i>Anoda cristata</i>	95	100	100	40	70	95
<i>Sida spinosa</i>	100	100	100	50	80	100
<i>Datura stramonium</i>	70	100	100	0	40	80

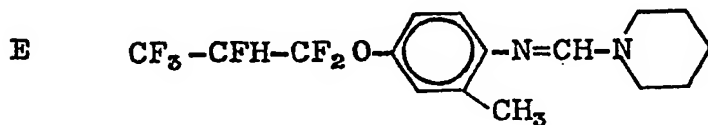
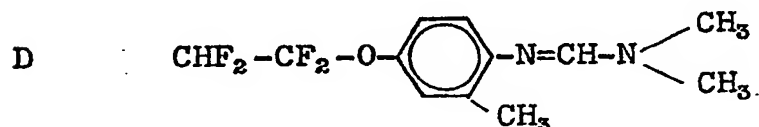
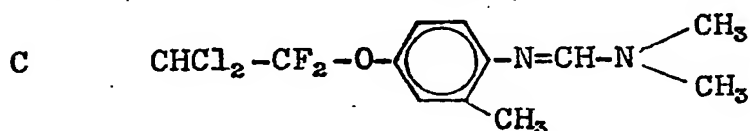
Kulturpflanzen

Erdnuß	0	0	10	0	0	10
Sojabohne	0	10	90	0	0	70
Baumwolle	0	0	15	0	10	40

Diese Zahlen demonstrieren, daß das erfindungsgemäße Produkt gegen grasartige Unkräuter (Ungräser) etwas besser und gegen breitblättrige Unkräuter deutlich besser wirkt als Trifluralin. Gleichzeitig wird die gute bis sehr gute Schonung der Kulturpflanzen Erdnuß, Sojabohne und Baumwolle deutlich, wobei in der Verträglichkeit für Baumwolle das erfindungsgemäße Präparat dem Trifluralin eindeutig überlegen ist.

Beispiel 54

Die in Beispiel 52 genannten Präparate A und B und eine Reihe weiterer Substanzen wurden in analogen Verfahren an Unkräutern und Kulturpflanzen geprüft. Als Beispiel sind neben A und B die Resultate der erfindungsgemäßen Präparate



angeführt, Dosierung jeweils 1,2 kg/ha:

Ungräser und Unkräuter

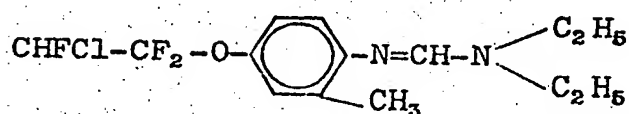
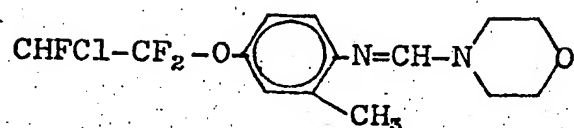
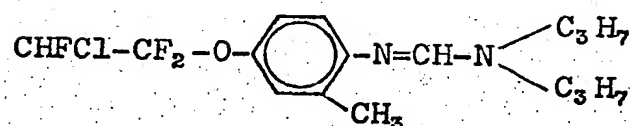
	A	B	C	D	E
<i>Digitaria sanguinalis</i>	100	100	95	85	100
<i>Alopecurus myosuroides</i>	90	80	90	75	100
<i>Amaranthus retroflexus</i>	100	95	100	100	50
<i>Stellaria media</i>	100	100	95	85	60
<i>Sinapis arvensis</i>	95	85	80	80	60
<i>Viola tricolor</i>	100	90	100	85	50
<i>Chrysanthemum segetum</i>	100	90	100	100	80
<i>Echinochloa crus-galli</i>	100	100	100	100	100

Kulturpflanzen

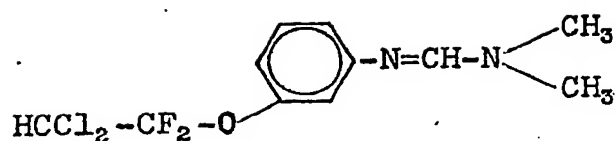
Weizen	10	0	20	0	10
Gerste	15	0	10	10	10
Mais	20	10	15	0	0
Reis	0	10	0	0	10
Zuckerrübe	10	20	0	15	0
Sonnenblume	0	0	10	0	0
Buschbohne	0	0	0	10	0
Erbse	0	0	0	0	0
Baumwolle	0	0	0	10	0

Beispiel 55

Darüber hinaus wurden auch andere erfindungsgemäße Präparate auf ihre Wirkung gegenüber verschiedenen Unkräutern geprüft; so wurde beispielsweise gefunden, daß die Substanzen



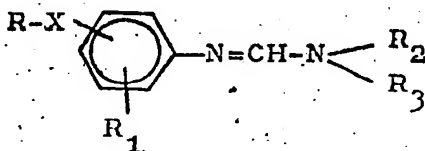
209842/1230



in Dosierungen von 1,2 bis 2,5 kg/ha die Unkräuter *Echinochloa crus-galli*, *Digitaria sanguinalis*, *Setaria faberii*, *Poa annua*, *Anthemis arvensis*, *Amaranthus retroflexus* und *Stellaria media* vollständig oder nahezu vollständig abtöteten.

# Patentansprüche

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

R einen durch Fluor und/oder Chlor substituierten Alkylrest mit 1, 2 oder 3 C-Atomen oder einen Alkenylrest mit 2 C-Atomen, der mindestens noch ein Wasserstoffatom besitzt;

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, eine Methyl-, Methoxy- oder Trifluor-methylgruppe;

R<sub>2</sub> einen Alkylrest mit 1, 2 oder 3 C-Atomen;

R<sub>3</sub> einen Alkylrest mit 1, 2 oder 3 C-Atomen; oder

R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> einen Alkylen- oder Oxaalkylenrest mit 4, 5 oder 6 C-Atomen;

X Sauerstoff oder Schwefel

und die anorganischen Salze dieser Verbindungen.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, entsprechend der Definition in den Beispielen 1 - 47.

3. Herbizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch ihren Gehalt an einem herbiziden Wirkstoff gemäß Anspruch 1.

209842/1230

4. Die Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs durch Anwendung von Mitteln gemäß Anspruch 3 mit einer Konzentration des Wirkstoffes, die unter Schonung von Kulturpflanzen zur Vernichtung des unerwünschten Pflanzenwachstums ausreicht.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 1) entsprechende Halogenalkoxy(thio)aniline bzw. Halogen-vinyloxy(thio)aniline
  - a) mit entsprechenden N-Formyldialkylaminen und anorganischen Säurechloriden umgesetzt, oder
  - b) mit entsprechenden N-Formyldialkylaminen und Alkylierungsmitteln umgesetzt, oder
- 2) indem man entsprechende N-Halogenalkoxy(thio)phenyl- bzw. N-Halogenvinyloxy(thio)phenyl-O-alkylformiminoester mit Dialkylaminen oder sekundären cyclischen Aminen umgesetzt, oder
- 3) indem man entsprechende Halogenalkoxy(thio)phenyl- oder Halogenvinyloxy(thio)phenyl-isocyanate mit N-Formyldialkylaminen umgesetzt

und jeweils das gebildete Amidin isoliert.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**